



No. 13-252810- -00000-0000

Fecha: 2013-10-24 15:26:25 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 62

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

54. TITULO: COMPOSICIONES ACTIVAS DE
ANTITRANSPIRANTE Y FABRICACIÓN DE LAS MISMAS

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL C1F 7/00

71. SOLICITANTE: COLGATE-PALMOLIVE COMPANY

DOMICILIO: New York, Estados Unidos de América

74. APODERADA SILVANA MARIA LÓPEZ DÍAZ

22. BOGOTÁ, D.C.

Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		Esneat SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO No. 13-252810- -00000-0000 Fecha: 2013-10-24 15:26:25 Dep. 2020 DIR NUEVASCR Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI Act. 411 PRESENTACION Folios: 62		de radicación
DIRECCIÓN SOLICITUD				
1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención ☒ Capítulo I	☐ Patente de Modelo de Utilidad ☐ Capítulo II	
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)			
Solicitud Internacional No.		PCT/US2011/066012	Fecha	20 de Diciembre de 2011
Publicación Internacional No.		WO 2012/148480 A1	Fecha	01 de Noviembre de 2012
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios máximos)			
COMPOSICIONES ACTIVAS DE ANTITRANSPIRANTE Y FABRICACIÓN DE LAS MISMAS				
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP) C1F 7/00			
5	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria			
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL		NOMBRE	IDENTIFICACIÓN	TIPO
COLGATE-PALMOLIVE COMPANY				
6	DATOS DEL SOLICITANTE			
DIRECCIÓN: 300 Park Avenue New York,		No. TELÉFONO:		
CIUDAD: New York 10022,		CORREO ELECTRONICO:		
PAÍS DE RESIDENCIA: Estados Unidos de América		LUGAR DE CONSTITUCIÓN: Estados Unidos de América		
7	INVENTOR (ES)			
APELLIDOS		NOMBRES	NACIONALIDAD	
1.VAUGHN,		John	Estadounidense	
2.PAPPAS,		Iraklis	Estadounidense	
3.PAN,		Long	china	
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:				
8	DATOS INVENTOR (ES)			
DIRECCIÓN		CIUDAD	ESTADO	PAÍS RESIDENCIA
1.62 Poplar Avenue,		Fair Haven,	New Jersey 07704,	Estados Unidos de América
2.3335 West Hollywood Circle,		Pennsauken,	New Jersey 08109,	Estados Unidos de América
3.9 Black Latch Lane,		Cherry Hill,	New Jersey 08003,	Estados Unidos de América
OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)				
☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación.				
9	☐ REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO			
APELLIDOS		NOMBRES	IDENTIFICACIÓN	
LÓPEZ DÍAZ		SILVANA MARIA	C.C. 22.468.787 T.P. 147463 CSJ	
DIRECCIÓN		Cra. 11 No. 86 – 53, Piso 6	No. TELÉFONO	6181088
CIUDAD		Bogotá, D.C.	CORREO ELECTRÓNICO	notificaciones@clarkemodet.com.co.
PAÍS		Colombia		
10	DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☒ SI ☐ NO			
(33) PAÍS DE ORIGEN		CÓDIGO PAÍS	(31) NÚMERO	(32) FECHA AAA/MM/DD
Estados Unidos de América		US	61/479.069	2011/04/26

11	DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS		
Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen.			
☐ SI ☐ NO			
Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente.			
12	DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES		
Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina.			
☐ SI ☐ NO			
Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado, o número de registro expedido por la Autoridad competente.			
13	REDUCCIÓN DE TASAS		
Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.			
☐ SI ☐ NO			
Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.			
Micro, pequeñas y medianas empresas ☐			
Universidades públicas o privadas ☐			
Entidades sin ánimo de lucro ☐			
Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos			
14	AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA ☐ SI ☐ NO		
Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.			
15	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO	Nº 13-099859// 13- 107551	Fecha 03/10/2013 24/10/2013
16	FIRMA DEL APODERADO :		
SILVANA MARIA LÓPEZ DÍAZ C.C. 22.468.787 T.P. 147463 CSJ			
17	ANEXOS		
Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano		Documentación Jurídica	
1. ☒ Descripción Nº de folios 30		9. ☒ Poderes, si fuera el caso.	
2. ☒ Reivindicaciones Nº Reivindicaciones: 44		10. ☒ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante.	
3. ☒ Dibujos y/o figuras Nº folios: 4		11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso.	
4. ☒ Resumen.		12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso.	
5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso.		13. Reducción de tasas	
6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso.		Micro, pequeñas o medianas empresas	
7. ☐ Arte final 12 x 12.		☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea.	
8. ☐ Anexo formato digital.		☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004.	
		Universidades públicas o privadas	
		☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación	
		Entidades sin ánimo de lucro	
		☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio.	
		☐ Hoja de información complementaria.	
		☐ Otros, especificar	
		14. ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.	
		15. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.	
		16. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación.	
		17. ☒ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.	

COMPOSICIONES ACTIVAS DE ANTITRANSPIRANTE Y FABRICACIÓN DE
LAS MISMAS

CAMPO DE LA INVENCION

5

La presente invención está dirigida a composiciones activas antitranspirantes que comprenden una sal de aluminio y métodos de fabricación de una composición activa antitranspirante.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15

Las sales antitranspirantes, tal como clorohidrex de aluminio (también llamadas sales poliméricas de clorohidrex de aluminio se abrevian aquí como "ACH") y las sales de glicina y zirconio aluminio (abreviadas aquí como "ZAG", "complejos ZAG" o "AZG"), se sabe contienen una variedad de especies poliméricas y oligoméricas con pesos moleculares (PM) de 100 Da-500,000 Da. Se ha demostrado clínicamente que, en general, entre más pequeñas son las especies, más alta es la eficacia para reducir el sudor.

20

En un intento por incrementar la calidad y cantidad de especies de zirconio y/o aluminio más pequeñas, una serie de esfuerzos se ha centrado en: (1) cómo seleccionar los componentes de ACH y ZAG que afectan el desempeño de estos materiales; y (2) cómo manipular estos componentes para obtener y/o mantener la presencia de tipos más pequeños de estos componentes. Estos intentos han incluido el desarrollo de técnicas analíticas para identificar los componentes. La cromatografía de exclusión de tamaño ("SEC") o cromatografía

de permeación de gel ("GPC") son métodos frecuentemente usados para obtener información en la distribución de polímeros en soluciones de sal de aluminio. Con las columnas de cromatografía apropiadas, generalmente cinco grupos
5 distintos de especies de polímeros pueden detectarse en complejos ACH y ZAG comerciales que aparecen en la cromatografía como picos 1, 2, 3, 4 y un pico conocido como "5,6" referido de aquí en adelante como Pico 5. El Pico 1 contienen las especies ZR más grandes (más grandes que 60
10 Angstroms). Los Picos 2 y 3 contienen especies de aluminio más grandes. El Pico 4 contiene especies de aluminio más pequeñas (oligómeros de aluminio, o grupos de aluminio pequeños) y ha sido correlacionado con eficacia antitranspirante mejorada tanto para sales de Al como de
15 Al/Zr. El Pico 5 contiene las especies de aluminio más ácidas y más pequeñas. Varios enfoques analíticos para la caracterización de los picos de ACH y varios tipos de activos ZAG se encuentran en "Antiperspirant Actives-Enhanced Efficacy Aluminium-Zirconium-Glycine (AZG) Salts" by Dr.
20 Allan H. Rosenberg (Cosmetic and Toiletries Worldwide, Fondots, D. C. ed., Hertfordshire, UK Aston Publishing Group, 1993, páginas 252, 254-256).

Los intentos por activar las sales antitranspirantes para producir materiales que tengan la eficacia mejorada han incluido procesos de desarrollo para obtener una composición que tenga cantidades grandes de Pico 4.

El documento previo WO-A-2009/076591 del solicitante describe, entre otros, una composición antitranspirante que

tiene una composición con poco o sin Pico 3 y opcionalmente poco o nada de Pico 5. Sin embargo, aún hay la necesidad de composiciones antitranspirantes adicionalmente mejoradas.

Las soluciones de aluminio parcialmente neutralizadas se sabe contienen una variedad de especies Al hidrolíticas. La identidad y distribución de estas varias formas depende de la relación de hidrólisis (esto es relación molar OH:Al), el precursor Al y la elección de la condición de reacción. En el campo de la tecnología (AP) antitranspirante, la cromatografía SEC es el método tradicional utilizado para elucidar la distribución de estas especies de Al. La SEC convencional físicamente separa las especies Al en dominios que son subsecuentemente medidos usando un detector de concentración. Es generalmente reconocido que al menos cinco dominios de especies Al pueden diferenciarse por cromatografía exclusiva de tamaño. Estos dominios son comúnmente referidos como Pico 1, Pico 2, Pico 3, Pico 4, y Pico 5, donde el incremento de número pico indica tamaño relativo más pequeño de las especies elucidadas. El Pico 4 y el Pico 5 han estado implicados como dominios Al altamente eficaces para antitranspirantes. Al monomérico y oligómeros bajos son conocidos porque eluyen bajo el Pico 5. Los cationes de polihidroxioxoaluminio eluyen bajo el Pico 4.

Es bien sabido en la técnica que existe una variedad de especies Al hidrolíticas y que es posible distinguir moléculas de hidróxido de aluminio acuosas grandes usando métodos de espectroscopía tal como RMN con ^{27}Al que eluye el entorno estructural rodeando los átomos de Al que están

incorporados en varias formas (Casey WH, "Large Aqueous Aluminium Hydroxide Molecules", Chem. Rev. 2006, 106 (1), páginas 1 a 16).

Hay dos regiones en un espectro RMN de ^{27}Al que representa los núcleos Al que están coordinados octaédricamente (0 ppm-60 ppm) y tetraédricamente coordinados (60 ppm-90 ppm). La región octaédrica es ejemplificada por las especies Al hexa-aqua, esto es Al monomérico que resuena fuertemente a 0 ppm. La región tetraédrica es ejemplificada por resonancia aguda a 62.5 ppm del catión polihidroxioxoaluminio Al_{13} . Al_{13} está compuesto de 12 átomos de Al octaédricamente coordinados rodeados por un átomo de Al centralmente citado que está tetraédricamente coordinado. El catión polihidroxioxoaluminio Al_{30} es esencialmente un dímero del catión polihidroxioxoaluminio Al_{13} y contiene 2 átomos de Al tetraédricamente coordinados que resuenan a 70 ppm.

Se sabe que la espectroscopía RMN de ^{27}Al puede no elucidar por completo la composición química de una solución de sal de Al parcialmente neutralizada, ya que puede haber una variedad de especies de Al que no den origen a picos de resonancia aguda y ambigua. Estas especies pueden considerarse como invisibles efectivamente al RMN. A menos que la espectroscopía RMN de ^{27}Al se lleve a cabo cuantitativamente, la concentración relativa de estas especies invisibles a RMN no puede determinarse y debe de inferirse de la cromatografía SEC.

El estado de la técnica describe un número de métodos para sintetizar y purificar el catión polihidroxioxoaluminio

Al₁₃ (por ejemplo Fu G, et al, "Aging Processes of Alumina Sol-Gels; Characterization of New Aluminium Polycations by Al RMN Spectroscopy" Chem. Mater. 1991, 3(4), páginas 602 a 610).

5 Se sabe que el catión polihidroxioxoaluminio Al₁₃ puede convertirse para obtener el catión polihidroxioxoaluminio Al₃₀ calentando una solución del catión polihidroxioxoaluminio Al₁₃ (Roswell J et al, "Speciation and Thermal Transformation in Alumina Sols; Structures of the Polyhydroxyoxoaluminium Cluster [Al₃₀ O₈ (OH)₅₆ (H₂O)₂₆]¹⁸⁺ and its δ -Keggin Moieté". J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, páginas 3777 a 3777 a 3778; Chen Z et al, "Effect of thermal treatment on the formation and transformation of Keggin Al₁₃ and Al₃₀ species in hydrolytic polymeric aluminium solutions", Colloids and Surfaces A: Physiochem. Eng. Aspects, 292 (2007) páginas 110 a 118; y Allouche L et al. "Conversion of Al₁₃ Keggin ϵ into Al₃₀: a reaction controlled by aluminium monomers", Inorganic Chemistry Communications, 6 (2003) páginas 1167-1170).

20 El calentamiento de una solución Al₁₃ es la única vía sintética para alcanzar Al₃₀ que ha sido descrita en la bibliografía. Así como también las referencias identificadas anteriormente, WO-A-2006/103092 y Shafran KL et al, "The static anion Exchange method for generation of high purity aluminium polyoxocations and monodisperse aluminium hydroxide nano-particles", J. Mater. Chem., 2005, 15, páginas 3415 a 3423, describen el uso de un proceso de intercambio iónico para sintetizar Al₁₃ para alcanzar más que 90% de pureza y

describe el calentamiento de la solución Al_{13} así formada para formar Al_{30} .

La neutralización parcial de sales de Al se ha demostrado que produce trazas del catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm por RMN de ^{27}Al . Hay una necesidad en la técnica de una ruta sintética de producción alta para el catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76ppm por RMN de ^{27}Al . Las cantidades más pequeñas obtenidas, ausencia de pureza, y ausencia de un método de fabricación ha prevenido que la ciencia aísle este polication en la cantidad y pureza suficientes así su estructura podría determinarse.

Hay una necesidad en la técnica de activos de antitranspirante de aluminio que tengan alta eficacia antitranspirante.

También hay la necesidad en la técnica de activos de antitranspirante de aluminio que tengan alta estabilidad.

También hay la necesidad en la técnica de activos de antitranspirante de aluminio que tengan la combinación de alta eficacia de antitranspirante y alta estabilidad.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 es un espectro gráfico RMN de ^{27}Al del material 1 de los ejemplos antes del calentamiento.

La Figura 2 es un espectro gráfico de RMN de ^{27}Al de material 1 de los ejemplos después del calentamiento.

La Figura 3 es un espectro gráfico RMN de ^{27}Al de material 2 de los ejemplos antes del calentamiento.

La Figura 4 es un espectro gráfico RMN de ^{27}Al de material 2 de los ejemplos después del calentamiento.

SUMARIO DE LA INVENCION

5 La presente invención se basa en la modificación de la composición del trabajo temprano del inventor, que se presentó como PCT US2010/55030 el 2 de noviembre de 2011. Se ha descubierto que el catión de polihidroxioxoaluminio Al_{30} en sal antitranspirante puede convertirse a especies de catión
10 de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm por RMN de ^{27}Al . Estas especies también harán elución en el Pico 4 en un cromatógrafo SEC.

El material previo puede ser mayor para un tiempo suficiente a temperatura suficiente para convertir el Al_{30} . En
15 una modalidad, el material puede añejarse a alrededor de 100°C por un periodo suficiente de tiempo, tal como alrededor de 10 días o más, o alrededor de 20 días o más. En otra modalidad, el material puede añejarse por calentamiento supercrítico en un recipiente de reacción isocora o bajo
20 reacción hidrotérmica a temperatura y tiempo suficientes, tal como a 100°C por 5 días. En otra modalidad, el material puede añejarse en condiciones ambientales (tal como 15°C a 60°C) por un periodo de tiempo de muchos meses, tal como al menos 6 meses, a más de un año.

La presente invención por consiguiente proporciona una composición activa antitranspirante que comprende una sal de aluminio, la sal de aluminio (i) que tiene una relación molar de aluminio a cloruro de 0.3:1 a 3:1; y (ii) que tiene una

especie de catión polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm por RMN de ^{27}Al que está presente en una abundancia relativa en un espectro gráfico RMN de ^{27}Al que es mayor que cualquier otro catión de polihidroxioxoaluminio detectable por RMN de ^{27}Al .

En otras modalidades, las especies de catión polihidroxialuminio detectable a 76 ppm por RMN de ^{27}Al están presentes en una cantidad que es una mayoría de una cantidad total de todas las especies de cationes polihidroxioxoaluminio detectables a 76 ppm por RMN de ^{27}Al . en otras modalidades, las especies de cationes polihidroxioxoaluminio detectables a 76 ppm por RMN de ^{27}Al están presente en una cantidad que es al menos 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98, 99, 99.5, 99.9, 99.99, o 99.999% de una cantidad total de todas las especies de cationes de polihidroxioxoaluminio detectables por RMN de ^{27}Al .

Opcionalmente, la sal de aluminio exhibe un cromatógrafo SEC que tiene un área de Pico 4 SEC de al menos 90% de un área total de Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC.

En esta especificación, el cromatograma SEC se mide usando una solución acuosa de la sal de aluminio.

En algunas modalidades, el espectro por RMN de ^{27}Al tiene una distribución de especies que incluye en su mayoría 5% de catión polihidroxioxoaluminio Al_{13} en las especies detectables por RMN de ^{27}Al dentro de la sal de aluminio. En algunas modalidades, el espectro RMN de ^{27}Al tiene una distribución de especies que no incluye catión polihidroxioxoaluminio Al_{13} en

las especies detectables por RMN de ^{27}Al dentro de la sal de aluminio. En algunas modalidades, el espectro RMN de ^{27}Al tiene una distribución de especies incluyendo en su mayoría 5% Al_m , Al_m que comprende un monómero que contiene cloruro y aluminio, en las especies detectables por RMN de ^{27}Al dentro de la sal de aluminio.

En algunas modalidades, la sal de aluminio tiene una relación OH a Al como máximo de 2.6:1, y en otras modalidades 2:1 a 2.6:1, opcionalmente una relación OH a Al a 2.5:1, o 2.3:1 a 2.5:1.

La composición activa de antitranspirante puede además opcionalmente comprender una solución amortiguadora, en donde una relación molar de solución amortiguadora a aluminio es al menos 0.1:1. En otras modalidades, la relación molar es 0.1:1 a 3:1. La solución amortiguadora puede ser al menos una solución amortiguadora seleccionada de un aminoácido, betaína y quat. Opcionalmente, la solución amortiguadora es un aminoácido y una relación molar de aminoácido a aluminio es al menos 0.1:1. En algunas modalidades, el aminoácido es glicina.

En algunas modalidades, la composición tiene un área de Pico 4 SEC de al menos 95% de un área total de Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatógrafo SEC. En algunas modalidades, la composición tiene un área Pico 3 SEC de menos que 5% de un área total de Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatógrafo SEC, y más preferiblemente no tiene área Pico 3 SEC en el cromatógrafo SEC.

En algunas modalidades, la composición tiene un área Pico 5 SEC de menos que 5% de un área total de Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatógrafo SEC, y más preferiblemente no tiene un área Pico 5 SEC en el cromatógrafo SEC.

5 En algunas modalidades, la composición tiene un área Pico 4 SEC de 95 a 100%, sin área Pico 3 SEC, y un área Pico 5 SEC de desde 0 a 5% de un área total de Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatógrafo SEC.

La composición antitranspirante activa puede además
10 comprender zirconio, y opcionalmente la relación molar de aluminio a zirconio es de 5:1 a 10:1.

Un método de fabricación de una composición antitranspirante activa comprende:

I) calentar una solución acuosa que contiene i) una
15 primera sal de aluminio que contiene un catión de polihidroxioxoaluminio Al_3O y tener una relación molar aluminio a cloro de 0.3:1 hasta 3:1, ii) una sal inorgánica, y iii) una solución amortiguadora, en donde la solución amortiguadora es al menos una de un aminoácido, betaína, y
20 quat, y una relación molar de solución amortiguadora a aluminio es de al menos 0:1:1, en donde el calentamiento es uno de

a) a una temperatura de 100°C a 250°C en un reactor isocórico o bajo reacción hidrotérmica por un tiempo suficiente para formar una especie de catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm por RMN de ^{27}Al ; o

b) a 100°C en reflujo por alrededor de 10 días o más, opcionalmente alrededor de 30 días o más para formar una cuarta sal de aluminio.

La presente invención también proporciona un método para
5 hacer una composición activa antitranspirante que comprende:

I) calentar una solución acuosa que contiene una primera sal de aluminio que tiene una relación molar de aluminio a cloruro de 0.3:1 a 3:1 y una solución amortiguadora, en donde la solución amortiguadora es al menos una de un aminoácido,
10 betaína, y quat, y una relación molar de solución amortiguadora a aluminio es al menos de 0.1:1, a una temperatura de 50°C a 100°C por un periodo de tiempo de 1 hora a 6 horas para obtener una primera solución de sal de aluminio;

15 II) agregar a la primera solución de sal de aluminio una solución acuosa de una base inorgánica para obtener una segunda solución de sal de aluminio de pH ajustado que tiene una relación molar OH:Al en su mayoría de 2.6:1, u opcionalmente 2:1 a 2.6:1, y un pH de 2 a 5;

20 III) calentar la segunda solución de sal de aluminio de pH ajustado a una temperatura de 50°C a 100°C por un periodo de tiempo de al menos de 6 horas para obtener una tercera solución de sal de aluminio que contiene un catión polihidroxioxoaluminio Al_{30} ;

IV) calentar la tercera solución de sal de aluminio a una de

a) a una temperatura de 100°C a 250°C en un reactor isócoro por un tiempo suficiente para formar una especie de

cación polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm por RMN ^{27}Al ; o

b) a 100°C a reflujo por alrededor de 30 días o más;

V) opcionalmente agregar una solución acuosa que
5 contiene un compuesto de zirconio para la segunda solución de
sal de aluminio de pH ajustado para así obtener una segunda
solución de sal aluminio-zirconio de pH ajustado que tiene
una relación molar de aluminio a zirconio de 5:1 a 10:1.

La presente invención también proporciona un método de
10 fabricación de cación de polihidroxioxoaluminio detectable a
76 ppm por RMN de ^{27}Al que comprende almacenar una solución
acuosa que contiene i) una sal de aluminio que contiene un
catión de polihidroxioxoaluminio Al_{30} y que tiene una relación
molar de aluminio a cloruro de 0.3:1 a 3:1, ii) una sal
15 inorgánica, y iii) una solución amortiguadora, en donde la
solución amortiguadora es al menos de un aminoácido, betaína,
y quat, y una relación molar de solución amortiguadora a
aluminio es al menos 0:1:1 a una temperatura de 15°C a 60°C
por un periodo de tiempo hasta que el cación de
20 polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm por RMN de ^{27}Al que
está presente en una abundancia relativa en un espectro
gráfico RMN de ^{27}Al que es más grande que cualquier otro
catión de polihidroxioxoaluminio detectable por RMN de ^{27}Al .

En algunas modalidades, la solución amortiguadora es
glicina. En algunas modalidades, la sal inorgánica es al
menos una sal de cloruro seleccionada de cloruro de calcio,
cloruro de magnesio, cloruro de estroncio, cloruro de bario,
cloruro de estaño, cloruro de itrio. En algunas modalidades,

la base inorgánica incluye al menos un miembro seleccionado de hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio, hidróxido de estroncio, hidróxido de bario, hidróxido de estaño, hidróxido de itrio, óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de estroncio, óxido de bario, óxido de estaño, óxido de itrio, 5 carbonato de calcio, carbonato de magnesio, carbonato de estroncio, carbonato de bario, carbonato de estaño, y carbonato de itrio. Típicamente, la base inorgánica es hidróxido de calcio. En algunas modalidades, la solución de 10 sal de aluminio tiene una relación molar OH a Al de 2.0:1 a 2.5:1 o 2.1:1 a 2.5:1.

En algunas modalidades, la primera sal de aluminio es un compuesto de cloruro de aluminio seleccionado de tricloruro de aluminio, clorohexahidrato de aluminio, diclorhidrato de 15 aluminio, y monoclorhidrato de aluminio. Opcionalmente, la composición además comprende zirconio. El compuesto de zirconio puede ser $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ o ácido Zirconio-Octamino Oxo-Hexamérico.

En algunas modalidades, la cuarta sal de aluminio tiene 20 un área Pico 4 SEC de al menos 95% de un área total de Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatógrafo SEC. En algunas modalidades, la cuarta sal de aluminio tiene un área Pico 3 SEC de menos que 5% de un área total de Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC, y preferiblemente la cuarta sal de aluminio no tiene área Pico 3 SEC en el cromatograma SEC. En algunas modalidades, la cuarta sal de aluminio tiene un área Pico 5 SEC de menos que 5% de un área total de Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC.

En algunas modalidades, en la etapa III) el periodo de tiempo es al menos 12 horas, o en algunas modalidades al menos 24 horas.

La presente invención además proporciona el uso de una
5 etapa de calentamiento para convertir cationes de polihidroxioxoaluminio Al_{30} en las especies detectables por RMN de ^{27}Al dentro de una solución de sal de aluminio acuosa en una especie de catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm por RMN de ^{27}Al , la solución acuosa de sal de
10 aluminio i) que tiene una relación molar de aluminio a cloruro de 0.3:1 a 3:1; ii) una sal inorgánica, y iii) una solución amortiguadora, en donde la solución amortiguadora es al menos una de un aminoácido, betaina, y quat, y una relación molar de solución amortiguadora a aluminio es de al
15 menos 0.1:1; una relación molar de OH:Al es en su mayoría de 2.6:1, u opcionalmente, 2:1 a 2.6:1; y la etapa de calentamiento es una de:

a) a una temperatura de 100°C a 250°C en un reactor isócoro por un tiempo suficiente para formar una especie de
20 catión polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm por RMN de ^{27}Al ; o

b) a 100°C a reflujo de alrededor de 30 días o más.

En algunas modalidades, la etapa de calentamiento convierte todas las especies de catión de polihidroxioxoaluminio Al_{13} presentes en la solución de sal de aluminio acuosa en las especies de catión de polihidroxioxoaluminio Al_{30} . En algunas modalidades, la etapa de calentamiento reduce un área Pico 5 SEC en el cromatograma

SEC. Opcionalmente, el periodo de tiempo es al menos 12 horas o, en otras modalidades, al menos 24 horas. En algunas modalidades, la solución amortiguadora es glicina.

En algunas modalidades, la relación molar OH:Al ha sido
5 alcanzada agregando a la solución de sal de aluminio acuosa una base inorgánica que incluye al menos un miembro seleccionado de hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio, hidróxido de estroncio, hidróxido de bario, hidróxido de estaño, hidróxido de itrio, óxido de calcio, óxido de
10 magnesio, óxido de estroncio, óxido de bario, óxido de estaño, óxido de itrio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, carbonato de estroncio, carbonato de bario, carbonato de estaño, y carbonato de itrio. Típicamente, la base inorgánica es hidróxido de calcio. Opcionalmente, la
15 relación molar OH a Al es de 2.0:1 a 2.5:1 o 2.1:1 a 2.5:1.

En algunas modalidades, la sal de aluminio es un compuesto de cloruro de aluminio seleccionado de tricloruro de aluminio, clorohexahidrato de aluminio acidificado, diclorhidrato de aluminio, y monoclorhidrato de aluminio.

20 En algunas modalidades, el calentamiento incrementa la especie de catión polihidroxioxoaluminio Al_3O en el espectro RMN de ^{27}Al de al menos 90% a al menos 95% de las especies detectables por RMN de ^{27}Al dentro de la sal de aluminio.

En algunas modalidades, después de la etapa de calentamiento la sal de aluminio tiene un área Pico 4 SEC de al menos 95% de un área total de Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC. En algunas modalidades, después de la etapa de calentamiento la sal de aluminio tiene un área Pico 3 SEC

de menos que 5% de un área total de Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC, y preferiblemente no tiene área Pico 3 SEC en el cromatograma SEC. En algunas modalidades, después de la etapa de calentamiento la sal de aluminio tiene un área Pico 5 SEC de menos que 5% del área total de los Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC.

La presente invención además proporciona una composición activa antitranspirante que incluye una sal de aluminio producida por el método de la invención o el uso de la invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En esta especificación, el uso de datos RMN de ^{27}Al no es cuantitativo sino considera sólo las especies de Al visibles por RMN y en particular resonancias a 0 ppm, 62.5 ppm, 70 ppm, y 76 ppm. Los núcleos octaédricamente coordinados se detectan por medio de RMN de ^{27}Al . La resonancia de monómero Al a 0ppm está octaédricamente coordinada. Las bandas octaédricas en Al_{13} y Al_{30} son amplias y suprayacentes así que no son útiles cuando se identifican las especies de Al. La amplitud de bandas octaédricas en Al_{13} y Al_{30} es debida a las variaciones estructurales y ambientales. Ya que los núcleos Al en Al monomérico existen estructuralmente en una forma, la señal es estrecha, y se identifica fácilmente. Los núcleos tetraédricamente coordinados en Al_{13} y Al_{30} también tienen variación mínima, que lleva a señales estrechas RMN

identificables. Los datos RMN de ^{27}Al no identifican la cantidad de Al no reaccionado abarcado en especies invisibles por RMN.

Cuando se calculan las cantidades relativas de Al abarcadas en composiciones que contienen especies RMN de ^{27}Al visibles que tiene estructuras conocidas, tal como cationes Al_{13} y Al_{30} de polihidroxioxoaluminio, el pico de resonancia tetraédrica del aluminio se integra y se multiplica por un factor de escala para contar para otro Al octaédricamente coordinado presente en la estructura. En el catión de polihidroxioxoaluminio Al_{30} , hay dos picos de resonancia tetraédrica en la estructura. Para convertir, la resonancia del catión de polihidroxioxoaluminio Al_{13} se multiplica por 13, mientras la resonancia del catión de polihidroxioxoaluminio Al_{30} se multiplica por 15. Cuando la estructura del material 76 ppm se identifica, puede determinarse un factor de escala.

Por ahora, las cantidades de cada una de las especies de catión de polihidroxioxoaluminio en una composición se caracterizarán por la abundancia relativa de picos de resonancia de aluminio tetraédrica en un espectro gráfico RMN de ^{27}Al . Esto significa que el área de pico de resonancia de aluminio tetraédrica para un catión de polihidroxioxoaluminio se compara al área de picos de resonancia de aluminio tetraédrica para otros cationes polihidroxioxoaluminio. El espectro gráfico RMN de ^{27}Al debe de recolectarse a una intensidad de campo suficiente de manera que todas las señales relevantes puedan integrarse. Un procedimiento para

operar un RMN de ^{27}Al se describe en los ejemplos a continuación. En el estado actual de la técnica, la frecuencia de resonancia es de al menos 104.2 Mhz para proporcionar una intensidad de campo suficiente.

5 La presente invención está dirigida a una composición activa antitranspirante que comprende una sal de aluminio, la sal de aluminio (i) que tiene una relación molar de aluminio a cloruro de 0.3:1 a 3:1; y (ii) que tiene una especie de catión polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm por RMN de ^{27}Al que está presente en una abundancia relativa en un espectro gráfico RMN de ^{27}Al que es mayor que cualquier otro catión de polihidroxioxoaluminio detectable por RMN de ^{27}Al .

En ciertas modalidades, las especies de catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm por RMN de ^{27}Al están presentes en una cantidad que es al menos 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98, 99, 99.5, 99.9, 99.99, o 99.999% de todas las especies de catión de polihidroxioxoaluminio detectable por RMN de ^{27}Al . En otras modalidades, las especies de catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm por RMN de ^{27}Al están presentes en una cantidad que es una mayoría de la cantidad total de todas las especies de cationes de polihidroxioxoaluminio detectables a 76 ppm por RMN de ^{27}Al .

Las especies de catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm por RMN de ^{27}Al pueden hacerse calentando una solución acuosa que contiene i) una primera sal de aluminio que contiene un catión de polihidroxioxoaluminio Al_{30} y que tiene una relación molar de aluminio a cloro de 0.3:1 a

3:1, ii) una sal inorgánica, y iii) una solución amortiguadora, en donde la solución amortiguadora es al menos una de un aminoácido, betaína, y quat, y una relación molar de solución amortiguadora a aluminio es de al menos 0:1:1, en
5 donde el calentamiento es uno de

- a) a una temperatura de 100°C a 250°C en un reactor isocórico o bajo reacción hidrotérmica por un tiempo suficiente para formar una especie de catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm por RMN de ^{27}Al ; o
- 10 b) a 100°C en reflujo por alrededor de 10 días o más, opcionalmente alrededor de 30 días o más.

La reacción en el reactor isocórico se conduce a 100°C a 250°C. Ya que la temperatura se incrementa, el tiempo que se necesita para convertir el catión de polihidroxioxoaluminio
15 Al_{30} a catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm por RMN de ^{27}Al disminuye. A continuación hay algunos ejemplos de temperatura y tiempo:

- i) a 100°C por alrededor de 5 días,
- ii) a 120°C por alrededor de 12 horas, o
- 20 iii) a 150°C por alrededor de 20 minutos.

La sal inorgánica y la solución amortiguadora ayudan a estabilizar las especies de catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm por RMN de ^{27}Al . En ciertas modalidades, la sal inorgánica es al menos una sal de cloruro seleccionada de cloruro de calcio, cloruro de estroncio, cloruro de bario, cloruro de magnesio, cloruro de estaño, y cloruro de itrio. En una modalidad, la sal es cloruro de calcio. En ciertas modalidades, la solución amortiguadora es glicina. En ciertas

modalidades, la sal inorgánica es cloruro de calcio y la solución amortiguadora es glicina.

La presente invención puede proporcionar una composición activa antitranspirante que tiene un pico 4 SEC en solución acuosa. La composición se obtiene por medio de un procedimiento en etapas para neutralizar el cloruro de aluminio en una solución (opcionalmente amortiguada) usando bases inorgánicas. En algunas modalidades, las composiciones activas antitranspirantes obtenidas por el procedimiento en etapas incluyen sales de aluminio que tienen una relación molar de aluminio a cloro de 0.3:1 a 3:1, opcionalmente, la sal de aluminio exhibe un cromatógrafo SEC que tiene un área Pico 4 SEC de al menos 90% de un área total de Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatógrafo SEC en solución acuosa. La composición puede opcionalmente incluir zirconio.

La descripción a continuación describe los métodos para obtener la composición que contiene catión polihidroxioxoaluminio Al_{30} .

Las composiciones que contienen Al_{30} pueden hacerse de varias formas implicando un procedimiento paso a paso para neutralizar el cloruro de aluminio en solución (opcionalmente amortiguada) usando sales básicas inorgánicas. El procedimiento generalmente incluye la etapa de calentar una solución acuosa que contiene un compuesto de cloruro de aluminio (opcionalmente con un agente de amortiguación) a una temperatura de 50°C a 100°C, opcionalmente 50°C a 95°C, por un periodo de tiempo de 1 hora a 6 horas. El calentamiento puede estar bajo agitación, tal como agitación vigorosa, o

bajo reflujo. En una modalidad, una solución acuosa que contiene un compuesto de cloruro de aluminio y un agente de solución amortiguadora se calienta a una temperatura de 75°C a 95°C para reflujo por un periodo de tiempo de 2 horas a 4 horas. En una modalidad, la temperatura es de 95°C bajo agitación vigorosa por un periodo de tiempo de 2.5 horas.

Para ajustar el pH de la solución de sal de aluminio, una solución acuosa de una base inorgánica se agrega a la solución calentada para de este modo obtener una solución de sal de aluminio de pH ajustado que tiene una relación molar de hidróxido a aluminio de 1:1 a 4:1, y un pH de 2 a 5. En una modalidad, la relación molar de hidróxido a aluminio de 2:1 a 3:1. En otra modalidad, la relación molar de hidróxido a aluminio es de 2.1:1 a 2.6:1.

En una modalidad, la base inorgánica puede ser al menos una base seleccionada de hidróxidos metálicos, hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio, hidróxido de estroncio, hidróxido de bario, hidróxido de estaño, hidróxido de itrio, óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de estroncio, óxido de bario, óxido de estaño, óxido de itrio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, carbonato de estroncio, carbonato de bario, carbonato de estaño, y carbonato de itrio.

Opcionalmente, puede incluirse una solución amortiguadora. Las soluciones amortiguadoras que pueden usarse pueden seleccionarse de aminoácidos, tal como glicina, betaína, tal como monohidrato de betaína, y quats. La relación molar de solución amortiguadora a aluminio en

ciertas modalidades puede ser de al menos 0.1:1, o 0.1:1 a 3:1. En otra modalidad, la relación molar de solución amortiguadora a aluminio es 0.1:1 a 2:1.

En una modalidad, la base inorgánica es hidróxido de calcio. En una modalidad, la adición de hidróxido de calcio proporciona una solución acuosa que tiene una relación molar $\text{Ca}(\text{OH})_2$: glicina de al menos 0.1:1.

Cuando una solución amortiguadora está ausente, las especies de Pico 3 importantes en el cromatógrafo SEC comienzan a formarse cuando la concentración total de Al está arriba de 0.2 M. Cuando una solución amortiguadora está presente, la concentración total de Al puede alcanzar hasta 2.5M mientras mantiene un Pico 4 predominante en el cromatógrafo SEC. En una modalidad, una solución acuosa de sal de cloruro de aluminio se amortigua con glicina y se mantiene a 50°C a 95°C bajo agitación vigorosa por un periodo de tiempo de 1 a 6 horas. Para la solución calentada, una solución acuosa de una base inorgánica se agrega gota a gota en un periodo de tiempo de 1 a 3 horas mientras se mantiene la solución de aluminio-glicina a 50°C a 95°C bajo agitación vigorosa. En una modalidad, la solución tiene una relación molar de glicina a aluminio de 1.5. En otra modalidad, la solución tiene una relación molar de glicina a aluminio de 0.5.

En algunas modalidades, una sal de zirconio también puede agregarse a la solución de sal de aluminio de pH ajustado. En otra modalidad, la relación molar de Al:Zr es 5:1 a 10:1. La sal de zirconio puede ser sales de Zr simples:

$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ o ácido Zirconio-Octamino Oxo-hexamérico. En una modalidad, la relación molar de Al:Zr es 8. En otra modalidad, la relación molar de Al:Zr es 7. En otra modalidad, la relación molar de Al:Zr es 9.

5 Para los métodos anteriores, la sal de cloruro de aluminio y base inorgánica puede obtenerse de una variedad de fuentes. En una modalidad, la sal de cloruro de aluminio incluye tricloruro de aluminio, clorohexahidrato de aluminio acidificado, diclorhidrato de aluminio, y monoclorhidrato de
10 aluminio. En una modalidad, la sal de cloruro de aluminio es clorohexahidrato de aluminio.

La presente invención proporciona las composiciones activas antitranspirantes de aluminio y/o composiciones activas antitranspirantes de aluminio-zirconio que tienen
15 niveles altos de especies de Al y Zr de peso molecular bajo. Los niveles altos de especies de Al y Zr de peso molecular bajo se reflejan en el rastro SEC que tiene un Pico 4 intenso y Picos 1, 2, 3 y 5 bajos. La polimerización de los activos antitranspirantes en soluciones acuosas y el proceso de
20 gelación correspondiente son seguidos vigilando el perfil de peso molecular de los polioxohaluros a tiempo por SEC. El tiempo de retención relativo ("Kd") para cada uno de estos picos varía dependiendo de las condiciones experimentales, pero los picos se mantienen relativos los unos a los otros. Los datos SEC para los ejemplos se obtienen usando un cromatograma SEC usando los siguientes parámetros: bomba analítica y controlador Waters®600, inyector Rheodyne®77251, columna Protein-Pak® 125 (Waters), Detector de índice de

refracción Waters 2414, fase móvil de ácido nítrico 5.56mM, relación de flujo 0.50ml/min, volumen de inyección de microlitro 2.0. Los datos se analizaron usando el software Empower Waters® (Waters Corporation, Milford, Mass). La
 5 concentración de las especies de aluminio en solución acuosa no afecta el tiempo de retención en la máquina.

El diseño de las sales de antitranspirante (AP) modernas apunta a activos con niveles altos de especies de Al y Zr de peso molecular bajo, que se reflejan en un rastro que
 10 tiene un Pico 4 intenso y Picos 1, 2 y 3 bajos y opcionalmente el Pico 5 bajo. Durante todo el presente estudio, los niveles de las especies que corresponden a estos picos se estima se basan en las siguientes relaciones (o porcentajes):

15

$$f_{Pi} = \frac{P_i}{\sum P_j} \quad i=1,2,3,4,5; \quad j=2,3,4,5$$

donde f_{Pi} es la fracción del pico i , y P_i o P_j son la intensidad de los picos P_i o P_j , respectivamente. La cantidad de especies Al de peso molecular bajo se correlacionarán con
 20 la fracción, f_P , o porcentaje, $f_{P4} \times 100$, de SEC-Pico 4. En breve, una especie de aluminio preferida tendría un f_{P1} , f_{P2} , f_{P3} muy bajo y/o f_{P5} , y un f_{P6} muy alto.

En ciertas modalidades, la relación de Pico 4 a Pico 3 es al menos 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 70, 80, 90, 100, o cualquier número hasta el infinito. Preferiblemente, el Pico 3 es tan bajo que es indetectable.

En una modalidad, una sal de aluminio y/o sal de zirconio de aluminio, en solución acuosa muestra un perfil SEC en donde la relación de la intensidad del Pico 4 SEC a Pico 3 es incluso tan alta como infinita, ya que el Pico 3 no es detectable. En algunas modalidades, el porcentaje de SEC Pico 4 de un área total de Picos 1, 2, 3, 4, y 5 en el cromatograma SEC es: al menos 90%; al menos 95% o 95 a 100%. En otra modalidad, el área SEC Pico 4 es 100%.

En otra modalidad, la sal de aluminio y/o la sal de aluminio/zirconio, en solución acuosa muestra un perfil SEC que muestra porcentajes bajos de SEC Pico 4. En tales modalidades, la composición tiene el porcentaje del área SEC Pico 3 de un área total de Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma es: menos que 5%; menos que 2%; menos que 1%; menos que 0.9%; menos que 0.8%; menos que 0.7%; menos que 0.6%; de menos que 0.5%; menos que 0.4%; menos que 0.3%; menos que 0.2%; o menos que 0.1%. En otra modalidad, la composición no tiene área SEC Pico 3.

En otra modalidad, la sal de aluminio y/o la sal de aluminio-zirconio, en solución acuosa, muestra un perfil SEC que muestra porcentajes bajos de SEC Pico 5. En tales modalidades, el porcentaje del área SEC Pico 5 de un área total de Picos 1, 2, 3, 4, y 5 en los cromatogramas SEC es: menos que 5%; o menos que 1%. En otra modalidad, la composición no tiene área SEC Pico 5.

En otras modalidades, la sal de aluminio y/o la sal de aluminio/zirconio, en solución acuosa, muestra un perfil SEC que muestra un porcentaje bajo de SEC Pico 1 y un porcentaje

bajo de SEC Pico 2. En tales modalidades, el porcentaje del área SEC Pico 1 de un área total de Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC es de menos que 5%, menos que 2% o menos que 1% o la sal no tiene área SEC Pico 1. En otras 5 modalidades, el porcentaje del área SEC Pico 2 de un área total de Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC es de menos que 5%, menos que 2% o menos que 1% o la sal no tiene área SEC Pico 2. Preferiblemente, la sal no tiene área Pico 1 ni área Pico 2. Más preferiblemente, la sal no tiene área 10 Pico 1, ni área Pico 2 ni área Pico 3. Aún más preferiblemente, la sal no tiene área Pico 1, ni área Pico 2, ni área Pico 3 y ni área Pico 5.

Las composiciones activas de antitranspirante de aluminio y/o composiciones activas de antitranspirante 15 aluminio-zirconio pueden usarse en una variedad de productos antitranspirantes. Si el producto se usa como un polvo sólido, el tamaño de las partículas de activo antitranspirante de la invención puede ser de cualquier tamaño deseado, y pueden incluir tamaños convencionales tales 20 como en el intervalo de 2 a 100 micras, con grados seleccionados que tienen un tamaño de partícula promedio de 30-40 micras; grados medidos más finos que tienen una distribución de tamaño de partícula promedio de 2-10 micras con un tamaño promedio de 7 micras según lo hecho por un método de molienda en seco idóneo; y grados micronizados que tienen un tamaño de partícula promedio de menos que o igual a 2 micras, o menos o igual a 1.5 micras.

Las composiciones de esta invención pueden usarse para formular antitranspirantes que tengan eficacia mejorada. Tales antitranspirantes incluyen sólidos tales como barras y cremas (las cremas algunas veces siendo incluidas en el término "sólido suave"), geles, líquidos (tal como los productos de bolita idóneos), y aerosoles. Las formas de estos productos pueden ser suspensiones o emulsiones. Estos activos antitranspirantes pueden usarse como el activo antitranspirante en cualquier composición antitranspirante. Los ejemplos de formulaciones pueden encontrarse en WO2009/076591.

La presente invención es ejemplificada por los siguientes Ejemplos no limitantes:

15

EJEMPLOS

Se proporcionan dos materiales preparados de acuerdo con PCT/US2010/55030. Los materiales son sistemas acuosos que contienen la solución amortiguadora y el subproducto de cloruro de calcio del proceso de fabricación.

Los valores brutos de integración para picos de espectrometría RMN ^{27}Al para estos materiales se enlistan a continuación en la Tabla 1, y la Tabla 2 muestra la abundancia relativa. Los materiales se analizan tomando una solución 1 M y diluyendo en una relación 1:4 usando D_2O . La concentración final de Al para todas las muestras es 0.25M. Las muestras se analizan a frecuencia de resonancia ^{27}Al de

104.2 MHz a 90°C. Un inserto coaxial que contiene NaAlO₂ se incluye para proporcionar un pico de resonancia de referencia a 80ppm. El instrumento recolecta 1500 transitorios, con una amplitud de pulso de 6.4µs y un tiempo de retraso de 2
5 segundos. Los datos para los picos relevantes se muestran en las tablas a continuación. Los espectros gráficos completos pueden verse en las Figuras 1 a 4.

El Material 1 se mantiene a reflujo por 30 días a 100°C. El Material 2 se somete a 100°C por 5 días en un recipiente
10 de reacción isocórico. Para propósitos comparativos, la siguiente discusión se relaciona con las integraciones relativas en lugar de datos crudos.

Para el Material 1, la señal Al₃₀ (abarcando 96.10% de Al tetraédrico visible total) se convierte a una señal a 76 ppm
15 (97.76% Td Al). También, la cantidad de Al₁₃ se reduce de 3.90% a 2.24%.

Para el Material 2, a señal Al₃₀ a 70 pm (abarcando 98.44% del Al tetraédrico visible total) se convierte a una señal a 76 ppm (99.37% Td Al). También, la cantidad de Al₁₃ se
20 reduce de 1.56% a 0.63%.

TABLA 1

Material	76 ppm	70 ppm	63 ppm	Al T _d visible total
Material 1 no tratado	No detectado	906.11	36.75	942.86
Material 1 tratado	1054.37	No detectado	24.15	1078.52
Material 2	No	1585.97	25.09	1611.06

no tratado	detectado			
Material 2 tratado	1453.69	No detectado	9.20	1462.89

5

Tabla 2

10

Material	% Abundancia relativa		
	76 ppm	70 ppm	63 ppm
Material 1 no tratado	0	96.10	3.90
Material 1 tratado	97.76	0	2.24
Material 2 tratado	2 tratado	99.37	
Material 2 tratado	99.37	0	0.63

15

20

Como se usa en todo, los intervalos se usan como forma abreviada para describir uno y cada valor que está dentro del intervalo. Cualquier valor dentro del intervalo puede seleccionarse como el término del intervalo. Además, todas las referencias citadas en la presente se incorporan como referencia en sus totalidades. En el caso de conflicto en una definición en la presente descripción y de la referencia citada, la presente descripción controla.

A menos que se especifique de otro modo, todos los porcentajes y cantidades expresadas en esto y en cualquier

otra parte en la especificación deben de entenderse para referir a porcentajes por peso. Las cantidades dadas se basan en el peso activo del material.

5

10

15

20

NOVEDAD DE LA INVENCION

Habiendo descrito la presente invención, se considera como novedad, y por lo tanto se reclama como propiedad lo contenido en las siguientes:

5

REIVINDICACIONES

1. Una composición activa antitranspirante caracterizada porque comprende una sal de aluminio, la sal de aluminio (i) tenido una relación molar de aluminio a cloruro de 0.3:1; y
10 (ii) teniendo una especie de catión polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm por RMN de ^{27}Al que está presente en una abundancia relativa en un espectrógrafo RMN de ^{27}Al que es más grande que cualquier otro catión polihidroxioxoaluminio detectable por RMN de ^{27}Al .

15

2. La composición activa de antitranspirante de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque la especie de catión polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm por RMN de ^{27}Al está presente en una cantidad que es al menos
50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98, 99, 99.5,
20 99.9, 99.99, o 99.999% de una cantidad total de todas las especies de catión polihidroxioxoaluminio detectable por RMN de ^{27}Al .

3. La composición activa de antitranspirante de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la especie de catión polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm por RMN de ^{27}Al está presente en una cantidad que es una mayoría de una

cantidad total de todas las especies de cationes polihidroxioxoaluminio detectables por RMN de ^{27}Al .

4. La composición activa de antitranspirante de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la sal de aluminio exhibe un cromatograma SEC que tiene un área de Pico 4 SEC de al menos 90% de un área total de Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC.

5. La composición activa de antitranspirante de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el espectro RMN de ^{27}Al tiene una distribución de especies incluyendo en su mayoría 5% catión polihidroxioxoaluminio Al_{13} en las especies detectables por RMN de ^{27}Al dentro de la sal de aluminio.

6. La composición activa de antitranspirante de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el espectro RMN de ^{27}Al tiene una distribución de especies no incluyendo catión polihidroxioxoaluminio Al_{13} en las especies detectables por RMN de ^{27}Al dentro de la sal de aluminio.

7. La composición activa de antitranspirante de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la sal de aluminio tiene una relación de OH a Al de en su mayoría 2.6:1, o 2:1 a 2.6:1.

8. La composición activa de antitranspirante de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la sal de aluminio tiene una

relación de OH a Al de 2:1 a 2.5:1, u opcionalmente 2.3:1 a 2.5:1.

9. La composición activa de antitranspirante de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque además comprende una solución amortiguadora, en donde una relación molar de solución amortiguadora a aluminio es al menos 0.1:1, u opcionalmente 0.1:1 a 3:1.

10. La composición activa de antitranspirante de conformidad con la reivindicación 10, caracterizada porque la solución amortiguadora es al menos una solución amortiguadora seleccionada de un aminoácido, betaína y quat.

11. La composición activa de antitranspirante de conformidad con la reivindicación 11, caracterizada porque la solución amortiguadora es un aminoácido y la relación molar de aminoácido a aluminio es de al menos 0.1, opcionalmente el aminoácido es glicina.

12. La composición activa de antitranspirante de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la composición tiene un área Pico 4 SEC de al menos 95% de un área total de Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC.

13. La composición activa de antitranspirante de conformidad con cualquier reivindicación anterior, caracterizada porque la composición tiene un área Pico 3 SEC de menos que 5% de un área total de Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC, opcionalmente sin área Pico 3 SEC en el cromatograma SEC.

14. La composición activa de antitranspirante de conformidad con cualquier reivindicación anterior, caracterizada porque la composición tiene un área Pico 5 SEC de menos que 5% de un área total de Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatógrafo, opcionalmente sin área Pico 5 SEC en el cromatógrafo SEC.

15. La composición activa de antitranspirante de conformidad con cualquier reivindicación anterior, caracterizada porque la composición tiene un área Pico 4 SEC de 95 a 100%, sin área Pico 3 SEC, y un área Pico 5 SEC de desde 0 a 5% de un área total de Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC.

16. La composición activa de antitranspirante de conformidad con cualquier reivindicación anterior, caracterizada porque la composición además comprende zirconio.

17. La composición activa de antitranspirante de conformidad con la reivindicación 17, caracterizada porque la relación molar de aluminio a zirconio es de 5:1 a 10:1.

18. Un método de fabricación de una composición activa de antitranspirante caracterizada porque comprende:

I) calentar una solución acuosa que contiene i) una primera sal de aluminio que contiene un catión polihidroxioxoaluminio Al_3O y que tiene una relación molar de aluminio a cloruro de 0.3:1 a 3:1, ii) una sal inorgánica, y iii) una solución amortiguadora, en donde la solución amortiguadora es al menos una de un aminoácido, betaína, y quat, y una relación molar de solución amortiguadora a

aluminio es al menos 0.1:1, en donde el calentamiento es uno de

a) a una temperatura de 100°C a 250°C en un reactor isócoro o bajo reacción hidrotérmica por un tiempo suficiente para formar una especie de catión polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm por RMN de ^{27}Al ; o

b) a 100°C a reflujo por alrededor de 10 días o más, opcionalmente por alrededor de 30 días o más,

para formar una cuarta sal de aluminio.

10 19. Un método de fabricación de una composición activa de antitranspirante caracterizada porque comprende:

I) calentar una solución acuosa que contiene una primera sal de aluminio que tiene una relación molar de aluminio a cloruro de 0.3:1 a 3:1 y una solución amortiguadora, en donde la solución amortiguadora es al menos una de un aminoácido, betaína, y quat, y una relación molar de solución amortiguadora a aluminio es al menos de 0.1:1, a una temperatura de 50°C a 100°C por un periodo de tiempo de 1 hora a 6 horas para obtener una primera solución de sal de aluminio;

20 II) agregar a la primera solución de sal de aluminio una solución acuosa de una base inorgánica para obtener una segunda solución de sal de aluminio de pH ajustado que tiene una relación molar OH:Al en su mayoría de 2.6:1, u opcionalmente 2:1 a 2.6:1, y un pH de 2 a 5;

III) calentar la segunda solución de sal de aluminio de pH ajustado a una temperatura de 50°C a 100°C por un periodo de tiempo de al menos de 6 horas para obtener una tercera

solución de sal de aluminio que contiene un catión polihidroxioxoaluminio Al_{30} ;

IV) calentar la tercera solución de sal de aluminio a una de

5 a) a una temperatura de 100°C a 250°C en un reactor isócoro por un tiempo suficiente para formar una especie de catión polihidroxioxoaluminio detectable detectable a 76 ppm por RMN de ^{27}Al ; o

b) a 100°C a reflujo por alrededor de 30 días o más;

10 V) opcionalmente agregar una solución acuosa que contiene un compuesto de zirconio para la segunda solución de sal de aluminio de pH ajustado para así obtener una segunda solución de sal aluminio-zirconio de pH ajustado que tiene una relación molar de aluminio a zirconio de 5:1 a 10:1.

15 20. El método de conformidad con la reivindicación 18, caracterizado porque la sal inorgánica es al menos una sal de cloruro seleccionada de cloruro de calcio, cloruro de estroncio, cloruro de bario, y cloruro de itrio.

20 21. El método de conformidad con la reivindicación 18, caracterizado porque la solución amortiguadora es glicina.

22. El método de conformidad con la reivindicación 18, caracterizado porque la sal inorgánica es cloruro de calcio y la solución amortiguadora es glicina.

23. El método de conformidad con la reivindicación 18 o 19, caracterizado porque el calentamiento en el reactor isócoro o bajo reacción hidrotérmica es uno de

i) a 100°C por alrededor de 5 días,

ii) a 120°C por alrededor de 12 horas, o

iii) a 150°C por alrededor de 20 minutos.

24. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 18 a 23, caracterizado porque la sal de aluminio exhibe un cromatógrafo SEC que tiene un área Pico 4 SEC de al menos 90% de un área total de los Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC.

25. El método de conformidad con la reivindicación 19 o 24, caracterizado porque la solución amortiguadora es glicina.

10 26. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 19 o 23 a 25, caracterizado porque la base inorgánica incluye al menos un miembro seleccionado de hidróxido de calcio, hidróxido de estroncio, hidróxido de bario, óxido de calcio, óxido de estroncio, óxido de bario, 15 carbonato de calcio, carbonato de bario, carbonato de estroncio, hidróxido de itrio, óxido de itrio, y carbonato de itrio.

27. El método de conformidad con la reivindicación 26, caracterizado porque la base inorgánica es hidróxido de 20 calcio.

28. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 19 o 23 a 27, caracterizado porque la segunda solución de sal de aluminio de pH ajustado tiene una relación molar de OH a Al de 2:1 a 2.5:1, u opcionalmente 2.3:1 a 2.5:1.

29. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 19 o 23 a 28, caracterizado porque la primera sal de aluminio es un compuesto de cloruro de

aluminio seleccionado de tricloruro de aluminio, clorohexahidrato de aluminio y diclorohidrato de aluminio.

30. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 19 o 23 a 29, caracterizado porque la composición además comprende zirconio y la etapa V) está presente en el método.

31. El método de conformidad con la reivindicación 31, caracterizado porque el compuesto de zirconio es $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

32. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 18 a 31, caracterizado porque el espectro RMN de ^{27}Al tiene una distribución de especies que incluye en su mayoría 5% catión de polihidroxidoaluminio Al_{13} en las especies detectables por RMN de ^{27}Al dentro de la cuarta sal de aluminio, opcionalmente sin catión polihidroxioaluminio Al_{13} .

33. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 18 a 32, caracterizado porque la cuarta de sal de aluminio tiene un área Pico 2 SEC de al menos 95% de un área total de Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC.

34. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 18 a 33, caracterizado porque la cuarta sal de aluminio tiene un área Pico 3 de menos que 5% de un área total de Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC, opcionalmente sin área Pico 3 SEC en el cromatograma SEC.

35. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 19 o 23 a 34, caracterizada porque la tercera sal de aluminio tiene un área Pico 5 SEC de menos que

5% de un área total de Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatógrafo SEC.

36. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 19 o 23 a 35, caracterizado porque en la etapa III) el periodo de tiempo es al menos 12 horas, u opcionalmente al menos 24 horas.

37. Un método de fabricación de un catión de polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm por RMN de ^{27}Al caracterizado porque comprende almacenar una solución acuosa que contiene i) la sal de aluminio que contienen un catión polihidroxioxoaluminio Al_{30} y que tiene una relación molar de aluminio a cloruro de 0.3:1 a 3:1, ii) una sal inorgánica, y iii) una solución amortiguadora, en donde la solución amortiguadora es al menos una de 0.1:1 a una temperatura de 15°C a 60°C por un periodo de tiempo hasta que el catión polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm por RMN de ^{27}Al que está presente en una abundancia relativa en un espectrógrafo RMN de ^{27}Al que es más grande que cualquier otro catión polihidroxioxoaluminio por RMN de ^{27}Al .

38. El uso de la etapa de calentamiento para convertir cationes polihidroxioxoaluminio Al_{30} en las especies detectables por RMN de ^{27}Al dentro de una solución acuosa de sal de aluminio en una especie de catión polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm por RMN de ^{27}Al , la solución acuosa de sal de aluminio i) que tiene una relación molar de aluminio a cloruro de 0.3:1 a 3:1; ii) una sal inorgánica, y iii) una solución amortiguadora, en donde la solución amortiguadora es al menos una de un aminoácido,

betaína, y quat, y una relación molar de solución amortiguadora a aluminio es de al menos 0.1:1; una relación molar de OH:Al en su mayoría de 2.6:1, u opcionalmente, 2:1 a 2.6:1; y la etapa de calentamiento es una de:

5 a) a una temperatura de 100°C a 250°C en un reactor isócoro por un tiempo suficiente para formar una especie de catión polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm por RMN de ^{27}Al ; o

 b) a 100°C a reflujo de alrededor de 30 días o más.

10 39. El uso de conformidad con la reivindicación 38, en donde la solución amortiguadora es glicina.

 40. El uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 38 a 39, en donde la relación molar OH:Al ha sido alcanzada agregando a la solución acuosa de sal de aluminio una base inorgánica incluyendo al menos un miembro
15 seleccionado de hidróxido de calcio, hidróxido de estroncio, hidróxido de bario, óxido de calcio, óxido de estroncio, óxido de bario, carbonato de calcio, carbonato de bario, carbonato de estroncio; hidróxido de itrio, óxido de itrio y
20 carbonato de itrio.

 41. El uso de conformidad con la reivindicación 40, en donde la base inorgánica es hidróxido de calcio.

 42. El uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 38 a 41, en donde la relación molar de OH a Al es 2:1 a 2.5:1, u opcionalmente 2.3:1 a 2.5:1.

 43. El uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 38 a 42, en donde la sal de aluminio es un compuesto de cloruro de aluminio seleccionado de tricloruro

de aluminio, clorohexahidrato de aluminio, y diclorohidrato de aluminio.

44. Una composición activa de antitranspirante caracterizada porque incluye una sal de aluminio producida por el método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 18 a 37 o el uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 38 a 43.

10

15

20

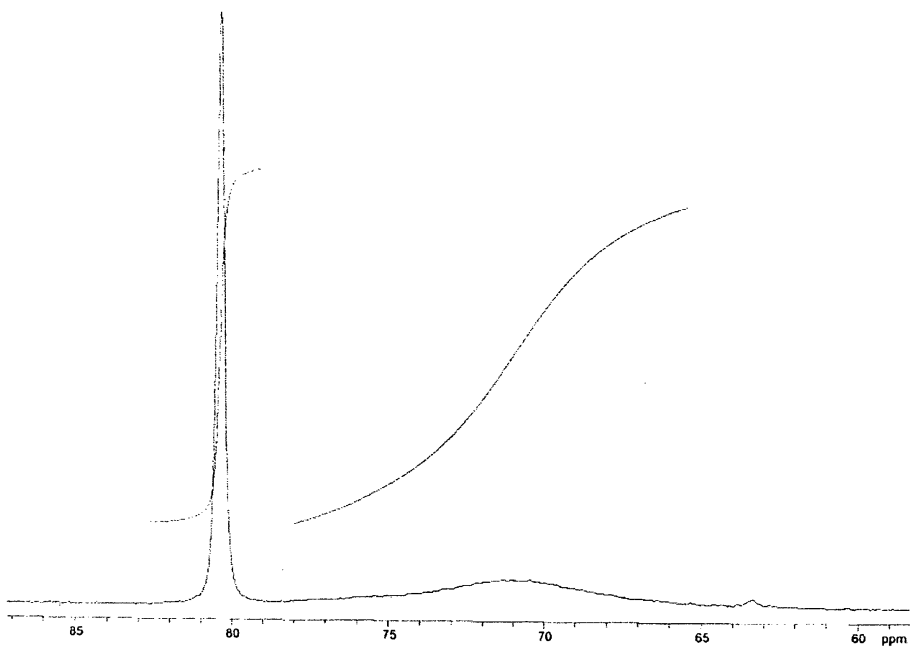
RESUMEN DE LA INVENCIÓN

Se describe una composición activa de antitranspirante que comprende una sal de aluminio, la sal de aluminio ((i) 5 que tiene una relación molar de aluminio a cloruro de 0.3:1 a 3:1; y (ii) que tiene una especie de catión polihidroxioxoaluminio detectable a 76 ppm por RMN de ^{27}Al que está presente en una abundancia relativa en un espectrógrafo RMN de ^{27}Al que es más grande que cualquier otro catión 10 polihidroxioxoaluminio detectable por RMN de ^{27}Al . También, se describen los métodos de fabricación del activo antitranspirante.

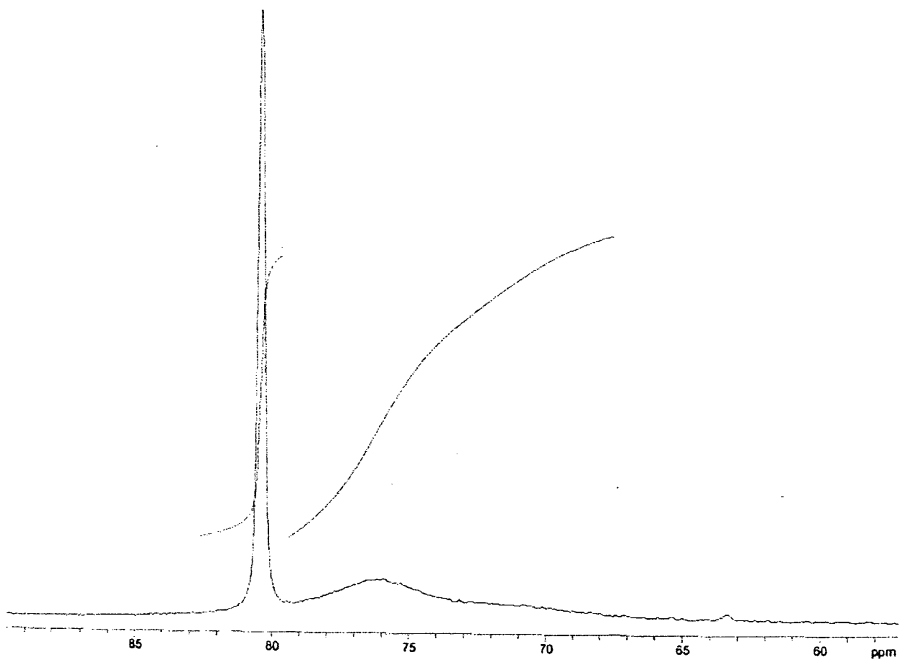
15

20

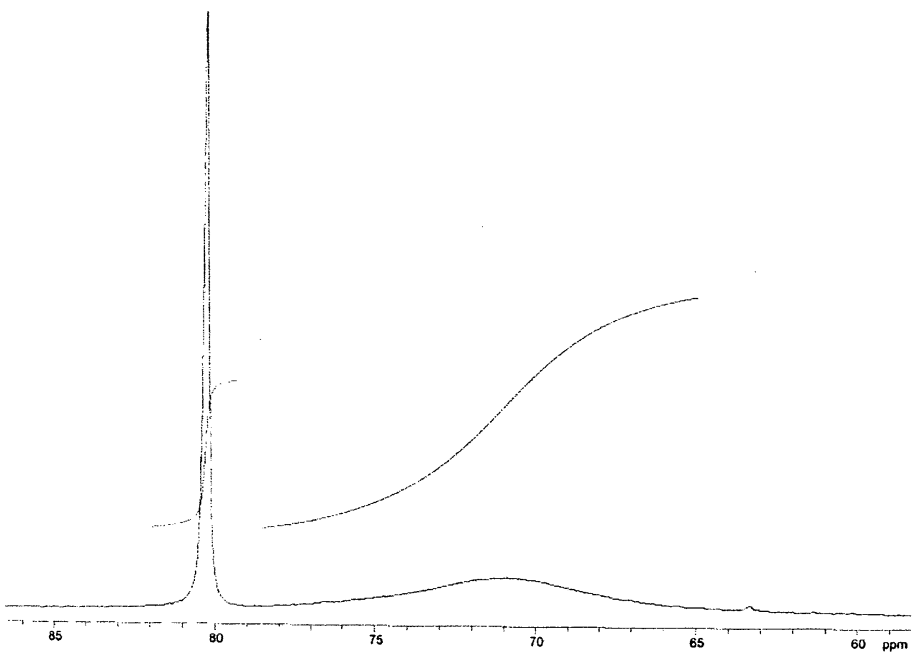
REPLACEMENT SHEET
FIGURE 1



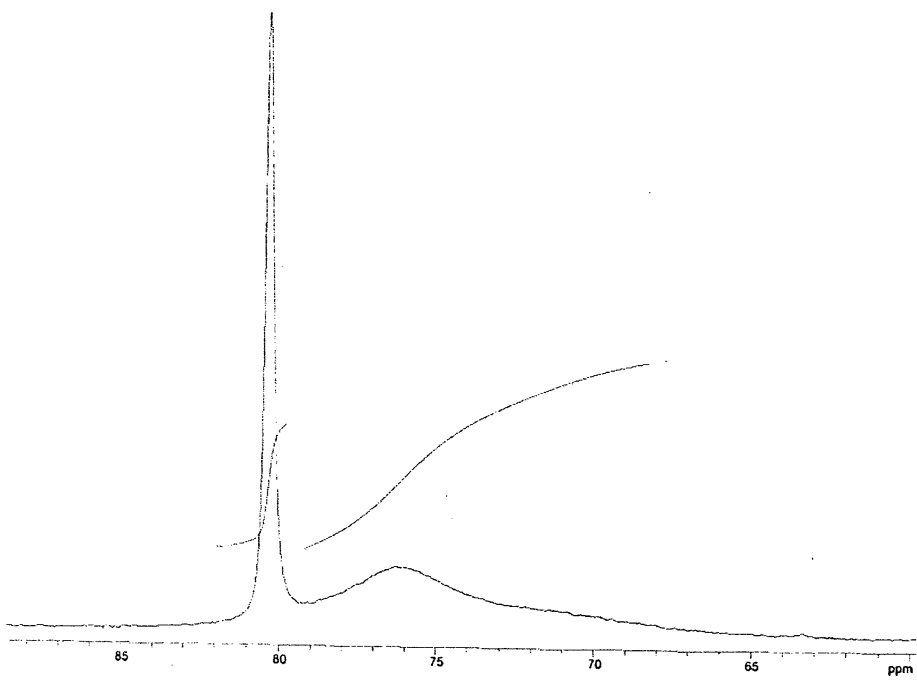
REPLACEMENT SHEET
FIGURE 2



REPLACEMENT SHEET
FIGURE 3



REPLACEMENT SHEET
FIGURE 4



Clarke, Modet & C^o

COLOMBIA

Carrera 11 N° 86-53 Piso 6 Bogotá Colombia Tel: (57 1) 6181088 -Fax: (57 1) 6350824 -Email: info@clarkemodet.com.co

PODER

Yo (nosotros), abajo firmante(s)

en mi (nuestro) carácter de representante(s) legales de

COLGATE-PALMOLIVE COMPANY

una sociedad organizada y existente de acuerdo con las leyes de

y en actual cumplimiento de su objeto social, con domicilio en 300 Park Avenue, New York, New York 10022 Estados Unidos de América

por el presente instrumento confiero (conferimos) poder especial a favor de SILVANA MARIA LÓPEZ DÍAZ, con Cédula de Ciudadanía No. 22.468.787 de Barranquilla, y tp. 147463 y/o CAROLINA MERCEDES DAZA MONTALVO, con Cédula de Ciudadanía No. 66.783.790 de Palmira Valle, y tp. 141563 con domicilio en Bogotá, Colombia, para que actuando en su orden en nombre del (de la) otorgante le (la) representen ante cualquier entidad, autoridad y/o persona, especialmente ante las del orden Administrativo, Contencioso Administrativo, Judicial, Tribunales de Arbitramento y/o cualquier otro en lo referente a los siguientes asuntos:

- 1) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar cualquiera de las modalidades de Propiedad Industrial, tales como: patentes de invención, modelos de utilidad; diseños industriales, variedades vegetales; así como sus renovaciones, prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 2) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar secretos industriales y know-how.
- 3) Ejercer acciones de oposición, observación, reclamos, reconsideración, reposición, apelación, cancelación administrativa o judicial, nulidad, protección al consumidor, concesión de licencias, protección de secretos industriales y demás acciones y recursos relacionados con derechos derivados de los asuntos arriba indicados y en contra de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrá(n) intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, tutelas y de policía; en acciones o juicios promovidos por el (la) mandante o en contra el (ella).
- 4) En el ejercicio de este mandato los mandatarios arriba mencionados quedan facultados para: conciliar, cancelar, transigir, comprometer en árbitros, desistir, recibir y tomar posesión de la cosa objeto de litigio y renunciar o desistir a derechos concedidos o en curso de concesión, admitir los hechos del proceso.
- 5) Ratificar o no la agencia oficiosa.
- 6) Así mismo faculto (facultamos) a los mencionados apoderados para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales, sustituir el presente poder y revocar las sustituciones que hicieren.

Dado y firmado en

a los días de

POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned
Michael F. Morgan

legal representative(s) of

COLGATE-PALMOLIVE COMPANY

an organization existing under the laws of
Delaware

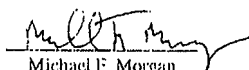
and in present execution of its business activity, domiciled at 300 Park Avenue, New York, New York 10022 U.S.A.

do hereby grant POWER OF ATTORNEY to SILVANA MARIA LÓPEZ DÍAZ, identification card No. 22.468.787 of Barranquilla, and tp. 147463 and/or CAROLINA MERCEDES DAZA MONTALVO, identification card No. 66.783.790 of Palmira Valle, and tp. 141563 residing in Bogotá Colombia, to act in the order of their appointment in behalf of grantor before any entity, authority and/or natural or juridical person, specially before those Administrative, Administrative-Contentious, Judicial, arbitration courts, and/or any other, in all matters concerning the following:

- 1) To apply, process, obtain and/or register any of the modalities of Industrial Property, such as: Patents of Invention, Utility Models; Designs, plant varieties; as well as their renewals, assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 2) To apply, process, obtain and/or register secrets or know-how.
- 3) To bring actions of opposition, observations, claims, reconsideration, appeal or legal remedies, cancellations, nullity, protection to the consumer, granting of licenses, protection of trade secrets and other actions related with rights derived from the above- mentioned matters and against the unfair competition, actions resulting from the obtaining or exploitation of licenses, recovering damages actions. They can also intervene or participate in Civil, Commercial, Criminal or Contentious-Administrative Trials; the actions for writ mandamus, police actions; in actions, lawsuits or litigations instituted by the grantor or against him.
- 4) To the effect of this mandate the above-named proxy are empowered to: conciliate, cancel, settle, submit to arbitration, withdraw and to receive and take possession of the litigation related objet and waive or renounce the rights granted or in process of granting, admit the facts of the case.
- 5) To ratify or not the officious agency.
- 6) I (we) hereby appoint the afore mentioned attorneys with powers to receive notifications and to designate judicial and extrajudicial attorneys, substitute this Power of Attorney and to revoke such substitutions.

Granted and signed at Piscataway, NJ USA

on this 25 day of July of 2013


Michael F. Morgan
Associate Patent Counsel

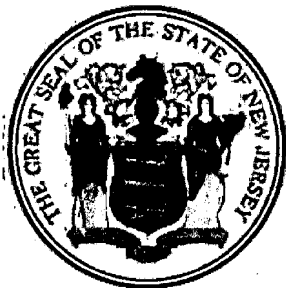
APOSTILLE

(CONVENTION DE LA HAYE DU 5 OCTOBRE 1961)

1. COUNTRY: UNITED STATES OF AMERICA
2. THIS PUBLIC DOCUMENT HAS BEEN SIGNED BY:
EMILY LANG
3. ACTING IN THE CAPACITY OF:
NOTARY PUBLIC OF NEW JERSEY
4. BEARS THE SEAL/STAMP OF:
EMILY LANG, NOTARY

CERTIFIED

5. AT TRENTON, NEW JERSEY
6. THE 16TH DAY OF AUGUST 2013
7. BY: Andrew P Sidamon-Eristoff
State Treasurer
8. NO: A497050
9. SEAL/STAMP:
10. SIGNATURE



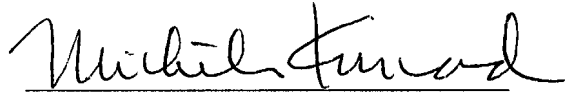
A handwritten signature in black ink, appearing to be "Andrew P. Sidamon-Eristoff", is written over the signature line.

Certificate Number: 1292987610

Verify this certificate at

https://www1.state.nj.us/TYTR_StandingCert/JSP/Verify_Cert.jsp

I, Michele Konrad, of COLGATE-PALMOLIVE COMPANY, do hereby declare that the copy attached hereto is a true photocopy of the assignment of United States Patent Application Serial No. 61/479,069 filed April 26, 2011.

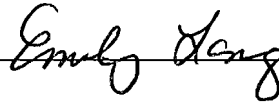


Michele Konrad
Senior Legal Assistant - Patent
Colgate-Palmolive Company

Subscribed and sworn to

Before me this 13 day

of August 2013

X 

EMILY LANG
NOTARY PUBLIC
STATE OF NEW JERSEY
MY COMMISSION EXPIRES NOV. 30, 2013

ASSIGNMENT

WHEREAS, WE, **John Vaughn, Iraklis Pappas and Long Pan** (below referred to as ASSIGNORS), residing, respectively, as set forth hereinafter, have made an invention for which application for Letters Patent was filed in the United States Patent and Trademark Office as Application Serial No. 61/479,069, filed April 26, 2011, naming the ASSIGNOR(S) as inventor(s), and entitled **ANTIPERSPIRANT ACTIVE COMPOSITIONS AND MANUFACTURE THEREOF**; and

WHEREAS, Colgate-Palmolive Company, a corporation duly organized and existing under the laws of the State of Delaware, United States of America and having its principal office and place of business at 300 Park Avenue, New York, New York 10022, and offices and place of business at 909 River Road, Piscataway, New Jersey 08855 (below referred to as "ASSIGNEE"), is desirous of obtaining the entire right, title and interest in and to the aforesaid invention and patent application and corresponding patent rights worldwide;

NOW, THEREFORE, in consideration of good and valuable consideration, the receipt and sufficiency of which is hereby acknowledged, ASSIGNOR(S), by these presents do sell, assign and transfer to ASSIGNEE, the full and exclusive right, title and interest in and to the aforesaid invention, the aforesaid Patent Application and all corresponding patent applications, all divisional, continuation, continuation-in-part, reissue, reexamination, and any additional patent applications which claim priority to the aforesaid Patent Application, and all Letters Patent or comparable rights issuing thereon in the United States and in all foreign countries, together with the right(s) of priority under the International Convention for the Protection of Industrial Property, Inter-American Convention Relating to Patents, Designs and Industrial Models, and any other international agreements to which the United States of America adheres, and the ASSIGNOR(S) hereby authorize and request the United States Commissioner of Patents and Trademarks and all foreign Patent Offices to issue all Letters Patent or comparable rights issuing on any application as aforesaid to ASSIGNEE, or to its successors, assigns or legal representatives;

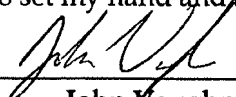
ASSIGNOR(S) hereby covenant that ASSIGNOR(S) have full right to convey the entire interest herein assigned, and that ASSIGNOR(S) have not executed, and will not execute, any agreement in conflict herewith;

ASSIGNOR(S) agree to communicate to ASSIGNEE or to its successors, assigns or legal representatives any and all facts known to them or any of them respecting said invention, and without further remuneration to testify in any legal proceeding, sign all lawful papers, execute all divisional, continuation, continuation-in-part, reissue and reexamination applications, make all rightful oaths and generally do all lawful acts to aid ASSIGNEE or its successors, assigns or legal representatives to obtain and enforce proper patent protection for said invention in all countries and to enhance or perfect ASSIGNEE's title in and to the invention and patent rights therein.

ASSIGNOR(S) hereby authorize attorneys for ASSIGNEE to enter on this document any applicable serial numbers and filing dates after ASSIGNOR(S') execution of this document.

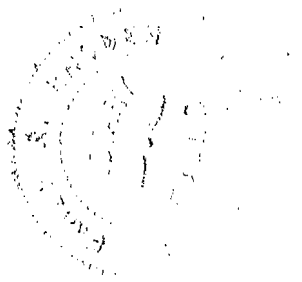
This Assignment is effective as of: April 26, 2011.
(date of filing)

IN TESTIMONY WHEREOF, I hereunto set my hand and seal this 25 day of
APRIL 2011.


John Vaughn

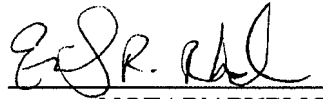
EMILY R. RHODEN
NOTARY PUBLIC OF NEW JERSEY
My Commission Expires 7/28/2015

Address: 62 Poplar Avenue
Fair Haven, NJ 07704
United States of America



State of New Jersey
County of Middlesex

On this 25th day of April 2011, before me, a Notary
Public in and for the State and County aforesaid, personally appeared the above
signatory, known to me to be the person of that name, who executed the foregoing
instrument in my presence.

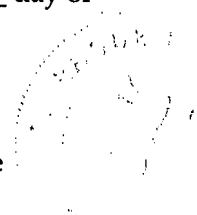

NOTARY PUBLIC

IN TESTIMONY WHEREOF, I hereunto set my hand and seal this 25 day of
April 2011.


Iraklis Pappas

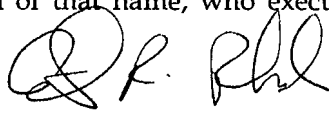
EMILY R. RHODEN
NOTARY PUBLIC OF NEW JERSEY
My Commission Expires 7/28/2015

Address: 3335 West Hollywood Circle
Pennsauken, NJ 08109
United States of America



State of New Jersey
County of Middlesex

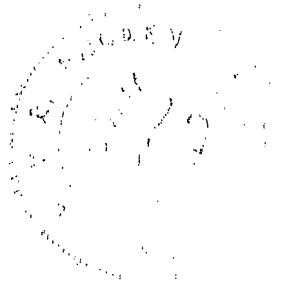
On this 25th day of April 2011, before me, a Notary
Public in and for the State and County aforesaid, personally appeared the above
signatory, known to me to be the person of that name, who executed the foregoing
instrument in my presence.


NOTARY PUBLIC

IN TESTIMONY WHEREOF, I hereunto set my hand and seal this 25 day of April 2011.

EMILY R. RHODEN
NOTARY PUBLIC OF NEW JERSEY
My Commission Expires 7/28/2015

Long Pan
Address: **9 Black Latch Lane**
Cherry Hill, NJ 08003
United States of America



State of New Jersey
County of Middlesex

On this 25th day of April 2011, before me, a Notary Public in and for the State and County aforesaid, personally appeared the above signatory, known to me to be the person of that name, who executed the foregoing instrument in my presence.

Emily R. Rhoden
NOTARY PUBLIC

APOSTILLA

(CONVENCIÓN DE LA HAYA DEL 5 DE OCTUBRE DE 1961)

1. PAÍS: ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA
2. ESTE DOCUMENTO PÚBLICO HA SIDO FIRMADO POR:

EMILY LANG
3. ACTUANDO EN SU CAPACIDAD DE:

NOTARIO PUBLICO DE NEW JERSEY
4. PORTA EL SELLO/ESTAMPA DE:

EMILY LANG, NOTARIO

CERTIFICADO

5. EN TRENTON, NEW JERSEY
6. EL 16 DE AGOSTO DE 2013
7. por Andrew P. Sidamon-Eristoff

Tesorero de Estado
8. NO: A497050
9. SELLO/ETAMPA
10. FIRMA:

(Rúbrica)

Sello redondo que
lee:

EL GRAN SELLO
DEL ESTADO DE
NEW JERSEY

Número de Certificado: 1292987610

Verificar este certificado en

https://www1.state.nj.us/TYTR_StandingCert/ISP/Verify_Cert.jsp

9261-00-CO-01-PC

Yo, Michele Konrad, de COLGATE-PALMOLIVE COMPANY, por medio del presente declaro que la copia anexa al presente es una fotocopia fiel de la cesión de la Solicitud de Patente de los Estados Unidos con Número de Serie 61/479,069 presentada el 26 de Abril de 2011.

[Rúbrica]

Michele Konrad
Asistente Legal Senior – Patentes
Colgate-Palmolive Company

Suscrito y jurado
Ante mí hoy 13
de Agosto de 2013

x [Rúbrica]

EMILY LANG
NOTARIO PUBLICO
ESTADO DE NEW JERSEY
MI COMISION VENCE EL 30 DE NOVIEMBRE DE 2013

CESION

CONSIDERANDO QUE, NOSOTROS, **John Vaughn, Iraklis Pappas y Long Pan** (a continuación referidos como los CEDENTES), con domicilio, respectivamente, como se establece de aquí en adelante, hemos hecho una invención para la cual la Solicitud para Título de Patente fue presentada en la Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos como Solicitud con Número de Serie 61/479,069, presentada el 26 de abril de 2011, mencionando al CEDENTE (S) como inventor(es), y titulada, “**COMPOSICIONES ACTIVAS ANTITRANSPIRANTES Y FABRICACION DE LAS MISMAS**”, y

CONSIDERANDO QUE, Colgate-Palmolive Company, una corporación debidamente organizada y existente bajo las leyes del Estado de Delaware, Estados Unidos de América y con oficinas y lugar de negocios en 300 Park Avenue, New York, New York 10022, y oficinas y lugar de negocios en 909 River Road, Piscataway, New Jersey 08854 (a continuación referido como “CESIONARIO”), está deseoso de obtener todo derecho, título e interés en y para la invención antes mencionada y solicitud de Patente así como derechos de patente correspondientes a nivel mundial;

AHORA, POR LO TANTO, conforme a una consideración buena y valiosa, cuya recepción y suficiencia se reconocen por medio del presente, el CEDENTE(S), por la presente vende, cede y transfiere al CESIONARIO, el completo y exclusivo derecho, título e interés en y para la invención antes mencionada, la Solicitud de Patente Internacional antes mencionada y todas las solicitudes de Patente extranjeras correspondientes, todas las solicitudes de Patente de los Estados Unidos divisionales, de continuación, continuación-en-parte, reexpedición, reexaminación, y cualesquiera adicionales, mismas que reclamen prioridad a la Solicitud Internacional antes mencionada, y todos los Títulos de Patente o derechos comparables que se expidan sobre la misma en los Estados Unidos y en todos los Países extranjeros, junto con los derechos de prioridad bajo la Convención Internacional para la Protección de Propiedad Industrial, Convención Interamericana relacionada con

Patentes, Diseños y Modelos Industriales, y cualquier otro acuerdo internacional al cual se adhieran los Estados Unidos de América, y el CEDENTE(S) por la presente autoriza y solicita al Comisionado de la Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos y todas las Oficinas de Patente Extranjeras a expedir todos los Títulos de Patente o derechos comparables en cualquier solicitud como se mencionó anteriormente al CESIONARIO, o a sus sucesores, asignados o representantes legales;

EL CEDENTE(S), por la presente conviene que el CEDENTE(S) tiene el completo derecho para conferir el interés total aquí cedido, y que el CEDENTE(S) no ha ejecutado, y no ejecutará, ningún acuerdo en conflicto con el presente;

EL CEDENTE(S) acuerda comunicar al CESIONARIO o sus sucesores, asignados, o representantes legales cualquiera y todos los hechos conocidos por ellos o cualquiera de ellos respecto a dicha invención, y sin mayor remuneración para testificar en cualquier proceso legal, firmar todos los documentos legales, ejecutar todas las solicitudes divisionales, de continuación, continuaciones-en-parte, reexpediciones y reexaminaciones, hacer todos los juramentos y generalmente hacer todos los actos legales para ayudar al CESIONARIO o sus sucesores, asignados o representantes legales a obtener y hacer valer la protección apropiada de la patente para dicha invención en todos los países y mejorar o perfeccionar el derecho del CESIONARIO en y para la invención y derechos de patente del mismo.

EL CEDENTE(S) por la presente autoriza a los abogados para que el CESIONARIO ingrese en este documento cualquier número de serie aplicable y fechas de presentación después de la ejecución de este documento por parte del CEDENTE(S).

Esta Cesión tiene vigencia a partir del 26 de Abril de 2011
(fecha de presentación)

Expediente del Apoderado No. 9261P-00-PC

EN TESTIMONIO DE LO CUAL, Yo, he puesto mi firma y sello este día 25 de Abril de 2011.

EMILY R. RHODEN
NOTARIO PUBLICO DE NEW JERSEY
Mi Comisión Expira 28/07/2015

[Rúbrica]
John Vaughn

Dirección: 62 Poplar Avenue
Fair Haven, NJ 07704
Estados Unidos de América

Estado de New Jersey
Condado de Middlesex

En este día 25 de Abril de 2011, ante mí, un Notario Público en y para el Estado y País antes mencionados, personalmente compareció el arriba firmante, sabido por mí que es la persona de ese nombre, quien ejecutó el instrumento anterior en mi presencia.

[Rúbrica]
NOTARIO PÚBLICO

EN TESTIMONIO DE LO CUAL, Yo, he puesto mi firma y sello este día 25 de Abril de 2011.

EMILY R. RHODEN
NOTARIO PUBLICO DE NEW JERSEY
Mi Comisión Expira 28/07/2015

[Rúbrica]
Iraklis Pappas

Dirección: 3335 West Hollywood Circle
Pennsauken, NJ 08109
Estados Unidos de América

Estado de New Jersey
Condado de Middlesex

En este día 25 de Abril de 2011, ante mí, un Notario Público en y para el Estado y País antes mencionados, personalmente compareció el arriba firmante, sabido por mí que es la persona de ese nombre, quien ejecutó el instrumento anterior en mi presencia.

[Rúbrica]
NOTARIO PÚBLICO

(Hoja 2 de 3)

53

Expediente del Apoderado No. 9261P-00-PC

EN TESTIMONIO DE LO CUAL, Yo, he puesto mi firma y sello este día 25 de Abril de 2011.

EMILY R. RHODEN
NOTARIO PUBLICO DE NEW JERSEY
Mi Comisión Expira 28/07/2015

[Rúbrica]
Long Pan

Dirección: 9 Black Latch Lane
Cherry Hill, NJ 08003
Estados Unidos de América

Estado de New Jersey
Condado de Middlesex

En este día 25 de Abril de 2011, ante mí, un Notario Público en y para el Estado y País antes mencionados, personalmente compareció el arriba firmante, sabido por mí que es la persona de ese nombre, quien ejecutó el instrumento anterior en mi presencia.

[Rúbrica]
NOTARIO PÚBLICO

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
1 November 2012 (01.11.2012)

WIPO | PCT

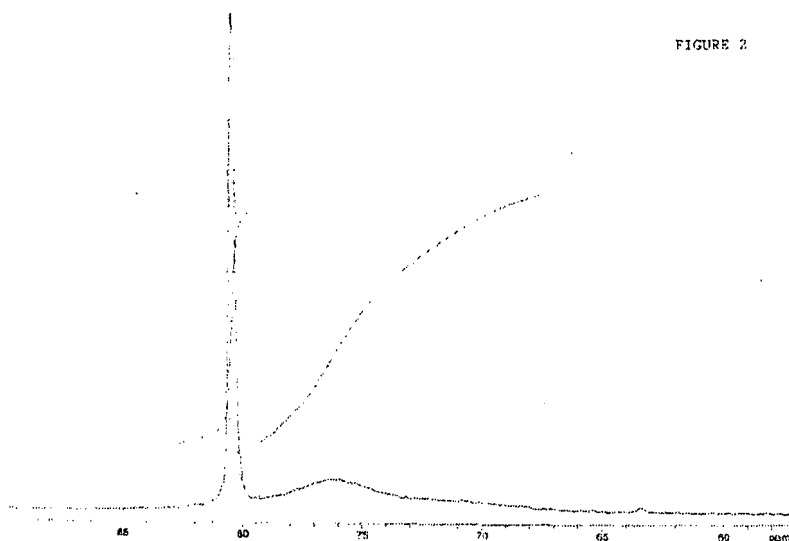
(10) International Publication Number
WO 2012/148480 A1

- (51) International Patent Classification:
C01F 7/00 (2006.01) C01G 25/00 (2006.01)
A61K 8/26 (2006.01) C01F 7/56 (2006.01)
A61Q 15/00 (2006.01)
- (21) International Application Number: PCT/US2011/066012
- (22) International Filing Date: 20 December 2011 (20.12.2011)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 61/479,069 26 April 2011 (26.04.2011) US
- (71) Applicant (for all designated States except US): COLGATE-PALMOLIVE COMPANY [US/US]; 300 Park Avenue, New York, New York 10022 (US).
- (72) Inventors; and
- (75) Inventors/Applicants (for US only): VAUGHN, John [US/US]; 62 Poplar Avenue, Fair Haven, New Jersey 07704 (US). PAPPAS, Iraklis [US/US]; 3335 West Hollywood Circle, Pennsauken, New Jersey 08109 (US). PAN, Long [CN/US]; 9 Black Latch Lane, Cherry Hill, New Jersey 08003 (US).
- (74) Agent: MORGAN, Michael F.; COLGATE-PALMOLIVE COMPANY, Patent Department, 909 River Road, Piscataway, New Jersey 08855 (US).
- (81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report (Art. 21(3))

(54) Title: ANTIPERSPIRANT ACTIVE COMPOSITIONS AND MANUFACTURE THEREOF



(57) Abstract: An antiperspirant active composition comprising an aluminum salt, the aluminum salt (i) having an aluminum to chloride molar ratio of 0.3:1 to 3:1; and (ii) having a species of polyhydroxyoxoaluminum cation detectable at 76 ppm by ^{27}Al NMR that is present in a relative abundance on a ^{27}Al NMR spectrograph that is greater than any other polyhydroxyoxoaluminum cation detectable by ^{27}Al NMR. Also, disclosed are methods of making the antiperspirant active.

WO 2012/148480 A1

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 13 - 0099859
		Bogotá D.C., Octubre 03 de 2013 - 16:51:22

RECIBIDO DE : CLARKE MODET NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	560783226	02/10/2013	71.325.000.00

*** Conceptos Pagados ***			
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO Vr.CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	500.000.00 500.000.00
			<u>\$500.000.00</u>
			=====

SON: **QUINIENTOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-252810- -00000-0000

Fecha: 2013-10-24 15:26:25 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 62

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.slc.gov.co e-mail: info@slc.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Octubre 3 de 2013 - 16:51:35

61

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 13 - 107551

Bogotá D.C., Octubre 24 de 2013 - 09:53:41

RECIBIDO DE : CLARKE MODET NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
RECIBO DE CA	999999999	107537	24/10/2013		4.410.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
34	50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INIC	30.000.00	1.020.000.00
				\$1.020.000.00

=====

SON: **UN MILL&OACUTE;N VEINTE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable:

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-252810- -00000-0000

Fecha: 2013-10-24 15:26:25 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 62

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.slc.gov.co e-mal: Info@slc.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

, Octubre 24 de 2013 - 09:53:42

62



No. 13-252810- -00000-0000

Fecha: 2013-10-24 15:26:25 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 62

PATENTE DE INVENCION ☐

MODEL C

☐	Indicación que se solicita una patente.
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Descripción de la invención
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☐ MODELO DE UTILIDAD PCT ☐ Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☐	Indicación que se solicita una PCT
☐	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita Diseño industrial
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐